Apèndix D

Deducció analítica del backflow

Es farà aquí la deducció detallada de les correlacions de backflow i de les correccions introduïdes al capítol 8.

El mètode és el següent:

Es parteix de la funció d'ona escrita com a producte d'una fase i un mòdul, s'introdueix aquesta solució dins l'equació d'Schrödinger i s'obtenen dues equacions: una per la part real i una altra per a la part imaginària. D'aquesta segona, que és la que inclou l'antisimetria de la solució, poden obtenir-se iterativament diversos graus d'aproximació per a la solució. Una primera solució dóna la fase corresponent a una ona plana. El següent grau d'aproximació porta a l'obtenció de la fase que correspon a la inclusió de interaccions de backflow, i la següent iteració duu a nous termes que s'estudien en aquest treball. En aquests nous termes on apareixen correlacions que impliquen més de dues partícules.

Primerament s'escriu la funció d'ona en la forma:

$$\Psi\left(\vec{R},t\right)=e^{i\Omega\left(\vec{R},t\right)}\Phi\left(\vec{R},t\right)$$

i, essent *D* una constant a determinar posteriorment, l'equació de Schrödinger:

$$-\frac{\partial\Psi\left(\vec{R},t\right)}{\partial t}=\left(H-E\right)\Psi\left(\vec{R},t\right)=\left(-D\nabla^2_{\vec{R}}+V(r)-E\right)\Psi\left(\vec{R},t\right)$$

En endavant, i per simplificar la notació, es sobreentendrà la dependència espai-temporal de la funció d'ona i del potencial, i no s'indicaran.

Els termes de l'esquerra i la dreta de la identitat precedent són, respectivament:

$$-\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\left\{i\frac{\partial\Omega}{\partial t}e^{i\Omega}\Phi+e^{i\Omega}\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right\}=-e^{i\Omega}\left\{i\Phi\frac{\partial\Omega}{\partial t}+\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right\}$$

$$H\Psi=-D\nabla^2_{\vec{R}}\Psi+V\Psi=-D\nabla^2_{\vec{R}}\left(e^{i\Omega}\Phi\right)+V\left(e^{i\Omega}\Phi\right)=-D\left\{\vec{\nabla}_{\vec{R}}\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}e^{i\Omega}\Phi+e^{i\Omega}\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi\right)\right\}+Ve^{i\Omega}\Phi=$$

$$=-D\left\{\nabla^2_{\vec{R}}e^{i\Omega}\Phi+2\vec{\nabla}_{\vec{R}}e^{i\Omega}\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi+e^{i\Omega}\nabla^2_{\vec{R}}\Phi\right\}+Ve^{i\Omega}\Phi$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{R}}\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}e^{i\Omega}\right)=\vec{\nabla}_{\vec{R}}\left(i\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\cdot e^{i\Omega}\right)=\left(i\nabla^2_{\vec{R}}\Omega-\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\right)^2\right)e^{i\Omega}$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{R}} e^{i\Omega} = i\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega \cdot e^{i\Omega}$$

$$H\Psi = -D\left\{ i\nabla_{\vec{R}}^2 \Omega \cdot e^{i\Omega}\Phi - \left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\right)^2 e^{i\Omega}\Phi + 2i\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega \cdot e^{i\Omega} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi + e^{i\Omega}\nabla_{\vec{R}}^2\Phi \right\} + Ve^{i\Omega}\Phi$$

Així desenvolupada es pot escriure ara l'equació d'Schrödinger de manera que es separen les parts real i imaginària:

$$H\Psi - E\Psi = -\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$-D\left\{ i\nabla_{\vec{R}}^2 \Omega \cdot e^{i\Omega}\Phi - \left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\right)^2 e^{i\Omega}\Phi + 2i\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega \cdot e^{i\Omega} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi + e^{i\Omega}\nabla_{\vec{R}}^2\Phi \right\} + Ve^{i\Omega}\Phi - Ee^{i\Omega}\Phi =$$
$$= -e^{i\Omega}\left(i\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)$$

i s'obtenen les dos eqüacions acoblades:

Part Real: $$-\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\right)^2 \Phi - D\left(\nabla_{\vec{R}}^2\Phi\right) + (V - E)\Phi$$

Part Imaginària: $$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = D\left[\left(\nabla_{\vec{R}}{}^2\Omega\right) + 2\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\right)\frac{\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi\right)}{\Phi} \right]$$

La part imaginària es pot escriure:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = D\left[\nabla_{\vec{R}}{}^2\Omega + 2\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi}{\Phi} \right]$$

Suposem que Ω_0 és la fase que correspon a les ones planes, i sigui Ω_{ex} la solució exacta, encara que desconeguda, per a la fase.

Una primera solució: el determinant d'Slater.

Com s'ha dit abans, la solució més senzilla consisteix en aproximar la solució exacta per la fase corresponent a les ones planes:

$$\Omega_{ex} \cong \Omega_0 = \vec{q}\vec{r}$$

amb la qual es construeix el determinant d'Slater d'ones planes.

Obtenció del backflow a partir de les ones planes.

Es pot afinar la solució anant a un ordre superior. Una manera de fer-ho és afegint a l'anterior la primera derivada de Ω_0, escrivint els dos primers sumants del que seria un desenvolupament en sèrie:

$$\Omega_{ex} \cong \Omega_0 + \tau \frac{\partial \Omega_0}{\partial t}$$

En aquesta solució emprem per a la derivada de Ω_0 l'expressió abans obtinguda per a la part imaginària, aplicant-la a Ω_0 , la fase d'ones planes. I per al mòdul de la funció d'ona, Φ, s'usa la forma habitual, ja comentada anteriorment, d'interacció a dos cossos:

$$\Phi = \prod_{i<j} f\left(r_{ij}\right) = e^{\left\{\sum_{i<j} u\left(r_{ij}\right)\right\}}$$

D'aquesta forma:

$$\Omega_{ex} = \Omega_0 + \tau D\left\{\nabla^2_{\vec{R}}\Omega_0 + 2\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega_0 \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi}{\Phi}\right\}$$

$$\nabla^2_{\vec{R}}\Omega = \vec{\nabla}_{\vec{R}}\left(\vec{\nabla}_{\vec{R}}(\vec{q}\vec{r})\right) = \vec{\nabla}_{\vec{R}}\vec{q} = 0$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega = \vec{q}$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi = \vec{\nabla}_{\vec{R}} e^{\left\{\sum_{i<j} u\left(r_{ij}\right)\right\}}$$

$$\frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi}{\Phi} = \vec{\nabla}_{\vec{R}}(\ln\Phi) \qquad \ln\Phi = \sum_{i<j} u\left(r_{ij}\right)$$

Per a calcular $\nabla_R\Phi$ és més còmode fer servir $\ln\Phi$ i fixar una partícula k. Així:

$$\vec{\nabla}_k \ln\Phi = \vec{\nabla}_k\left(\sum_{i<j} u\left(r_{ij}\right)\right) = \sum_{i<j}\sum_{a} \frac{\partial u\left(r_{ij}\right)}{\partial r_k^a} = \sum_{i<j}\sum_{a} \frac{du\left(r_{ij}\right)}{dr_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_k^a}$$

i es fa més entenedor el càlcul si es fixa una component a. Cal doncs calcular el terme:

$$\nabla_k^a\left(\sum_{i<j} u\left(r_{ij}\right)\right) = \sum_{i<j} u'\left(r_{ij}\right)\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_k^a}$$

que tenint en compte el resultat següent:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_k^a} = \frac{\partial}{\partial r_k^a}\left[\left(r_i^1 - r_j^1\right)^2 + \left(r_i^2 - r_j^2\right)^2 + \left(r_i^3 - r_j^3\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2r_{ij}} 2r_{ij}^a\left(\delta_{ij} - \delta_{jk}\right) = \frac{r_{ij}^a}{r_{ij}}\left(\delta_{ij} - \delta_{jk}\right)$$

es converteix en:

$$\sum_{i<j} u'(r_{ij})\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_k^a} = \sum_{i<j} u'(r_{ij})\left(\frac{r_{ij}^a}{r_{ij}}\left(\delta_{ij}-\delta_{jk}\right)\right) = \sum_{j>k} u'(r_{kj})\frac{r_{kj}^a}{r_{kj}} - \sum_{i<k} u'(r_{ik})\frac{r_{ik}^a}{r_{ik}} =$$

$$= \sum_{j>k} u'(r_{kj})\frac{r_{kj}^a}{r_{kj}} + \sum_{i<k} u'(r_{ik})\frac{r_{ki}^a}{r_{ki}} = \sum_{\substack{i\neq k\\ i:totes\\ k:fixa}} u'(r_{ik})\frac{r_{ki}^a}{r_{ki}}$$

Així el resultat final per al terme $\nabla_k^a \ln\Phi$ serà:

$$\nabla_k^a \ln\Phi = \sum_{i\neq k} u'(r_{ik})\frac{r_{ki}^a}{r_{ki}}$$

Es pot escriure ara el resultat per a Ω:

$$\Omega = \Omega_0 + \tau D 2\vec{q}\sum_{i\neq k} u'(r_{ki})\frac{\vec{r}_{ki}}{r_{ki}} = \vec{q}\sum_k\left(\vec{r}_k + 2\tau D\sum_{i\neq k}\frac{u'(r_{ki})}{r_{ki}}\vec{r}_{ki}\right)$$

La funció $\eta(r_{ik})$ de backflow es defineix:

$$\eta(r_{ik}) = \frac{u'(r_{ik})}{r_{ik}}$$

i agrupant les constants τ i D en una de sola: λ_B , recuperem la coneguda expressió per a la interacció de backflow:

$$\Omega_{ex} \cong \vec{q}\sum_k\left(\vec{r}_k + \lambda_B\sum_{i\neq k}\eta(r_{ki})\vec{r}_{ki}\right)$$

Obtenció del primer terme correctiu al backflow.

Per fer aquest pas endavant es pren com a Ω_0 la fase anteriorment obtinguda:

$$\Omega_0 = \vec{q}\sum_k\left(\vec{r}_k + A\sum_{i\neq k}\eta(r_{ki})\vec{r}_{ki}\right)$$

Com abans, per a trobar la nova expressió de la fase, se n'ha de calcular la seva derivada temporal, el que es fa via l'expressió:

$$\frac{\partial\Omega}{\partial t} = D\left[\nabla_{\vec{R}}{}^2\Omega + 2\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Omega\frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}}\Phi}{\Phi}\right]$$

Es calculen per separat cadascun dels termes que hi apareixen $\nabla_i^a\Omega_0$, $\left(\nabla_i^a\right)^2\Omega_0$:

$$\nabla_i^a\Omega_0 = A\left[q^a\sum\eta(r_{ij}) + q^b\sum\frac{\eta'(r_{ij})}{r_{ij}}\left(r_{ij}\right)_b r_{ij}^a\right] + q^a$$

que sumant per totes les components i definint la quantitat $\beta(r) \equiv \dfrac{\eta'(r)}{r}$ dóna:

$$\vec{\nabla}_i \Omega_0 = A\left[\vec{q}\sum \eta(r_{ij}) + \sum \beta'(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij})_b \vec{r}_{ij}\right] + \vec{q}$$

El laplacià serà:

$$\left(\nabla_i^a\right)^2 \Omega_0 = A\left[q_a \sum \eta' \frac{r_{ij}^a}{r_{ij}} + \sum \beta'(r_{ij})(q_b r_{ij}^b) r_{ij}^a \frac{r_{ij}^a}{r_{ij}} + \sum \beta(r_{ij})(q_b r_{ij}^b) + \sum \beta(r_{ij}) q_a r_{ij}^a\right]$$

que sumant sobre les seves tres components queda:

$$\nabla_i^2 \Omega_0 = A\left[\vec{q}\sum \beta(r_{ij})\vec{r}_{ij} + \sum \beta'(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij}) r_{ij} + 3\sum \beta(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij}) + \sum \beta(r_{ij})\vec{q}\vec{r}_{ij}\right] =$$

$$= A\left[\sum \beta'(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij}) r_{ij} + 5\sum \beta(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij})\right]$$

Aquesta és l'expressió referida a la partícula *i*, però si es vol per a *N* partícules cal sumar sobre *N*:

$$\nabla^2 \Omega_0 = \sum_{i=1}^{N} A\left[\sum \beta'(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij}) r_{ij} + 5\sum \beta(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij})\right]$$

Així, substituint els resultats obtinguts, la nova fase serà:

$$\Omega = \Omega_0 + D\tau\left[\left(\nabla_{\vec{R}}{}^2 \Omega_0\right) + 2\left(\nabla_{\vec{R}} \Omega_0\right)\frac{\left(\nabla_{\vec{R}} \Phi\right)}{\Phi}\right] =$$

$$\Omega = \sum_{i=1}^{N}\Bigg\{\vec{q}\left[\vec{r}_i + A\sum_{j \neq i} \eta(r_{ij})\vec{r}_{ij}\right] +$$

$$+ D\tau\Bigg[A\left(\sum \beta'(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij}) r_{ij} + 5\sum \beta(r_{ij})(\vec{q}\vec{r}_{ij})\right) +$$

$$+ 2\left(\vec{q} + A\left(\vec{q}\sum \eta(r_{ij}) + \sum \frac{\eta'}{r_{ij}}(\vec{q}\vec{r}_{ij})\vec{r}_{ij}\right)\left(\sum_{k \neq i} \eta(r_{ik})\vec{r}_{ik}\right)\right)\Bigg]\Bigg\}$$

Com que l'expressió és llarga i complicada es simplifica la notació definint les següents quantitats:

$$Z_i^a = \sum_{j \neq i} \eta(r_{ij}) r_{ij}^a$$

$$T_i^a = \sum_{j \neq i}\left(5\beta(r_{ij}) r_{ij}^a + \beta'(r_{ij}) r_{ij} r_{ij}^a\right)$$

$$(W_i)_b^a = \sum_{j \neq i}\left(\beta(r_{ij}) r_{ij}^a r_{ijb} + \eta(r_{ij})\delta_b^a\right)$$

$$Y_i^a = \sum_{\substack{j\neq i\\ k\neq j}} \left(\beta(r_{ij})\eta(r_{jk}) r_{ij}^a r_{ijb} r_{jk}^b + \eta(r_{ij})\eta(r_{jk}) r_{jk}^a \right)$$

Amb la qual cosa la nova fase s'escriu:

$$\Omega_i = q_a \left[r_i^a + AZ_i^a + BT_i^a + C\left((W_i)_b^a Z_i^b - Y_i^a \right) \right]$$

I sumant sobre les *N* partícules:

$$\Omega_{ex} \cong \sum_{i=1}^{N} q_a \left[r_i^a + AZ_i^a + BT_i^a + C\left((W_i)_b^a Z_i^b - Y_i^a \right) \right]$$

Donat que la fase és $\Omega = \vec{q}\vec{r}$ és util a efectes de càlcul i d'implementació en els programes, separar el moment i definir unes noves coordenades $\tilde{r}_i^a$ definides així:

$$\tilde{r}_i^a = r_i^a + AZ_i^a + BT_i^a + C\left((W_i)_b^a Z_i^b - Y_i^a \right)$$

On *A*, *B* i *C* són constants a determinar, i com ja s'ha indicat, $\eta(r)$ és la funció habitualment usada en el backflow, i $\beta(r) \equiv \eta'(r)/r$.